

007754622

WPI Acc No: 89-019734/198903

Transparent conductive resin compsn. for antistatic storage of film -
comprises transparent resin and salt electrolyte

Patent Assignee: SHOWA ELECTRIC WIRE CO LTD (SHOX)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 63295667	A	19881202	JP 87132794	A	19870527		198903 B

Priority Applications (No Type Date): JP 87132794 A 19870527

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 63295667	A		4			

Abstract (Basic): JP 63295667 A

Compsn. comprises transparent resin and at least one electrolyte of formula MrX_s , where M is Ag, Mg, Cu, Co, Fe, Li, Na, K, Ca, $N(CH_3)_4$, $N(C_2H_5)_4$, $N(C_3H_7)_4$, $N(C_4H_9)_4$, N-Ph₄; X is Cl, Br, I, BF₄, PF₆, AsF₆, SbF₆, ClO₄, NO₃, SO₃, SO₄ and CO₃; r = 1 to 3; s = 1 to 3.

The transparent resin is pref. epoxy resin, polymer of acrylate and esters, PVC or urethane rubber.

USE/ADVANTAGE - The compsn. has transparency and conductivity. It can be used as a material for storing film or storing case requiring antistatic properties.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-295667

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)12月2日
C 08 L 101/00	CAH		
C 08 K 3/10	KAC	B-6845-4J	
	CAH		
3/18	KAD	A-6845-4J	
5/51	CAH		
	KCA	C-6845-4J	
H 01 B 1/20		Z-8222-5E	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 透明導電性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-132794

⑰ 出 願 昭62(1987)5月27日

⑱ 発 明 者 伊 藤 一 巳 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電
纜株式会社内⑲ 発 明 者 長 谷 川 隆 代 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電
纜株式会社内

⑳ 出 願 人 昭和電線電纜株式会社 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 守 谷 一 雄

明 細 書

1. 発明の名称

透明導電性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 透明性樹脂に、一般式 M_rX_s (式中、MはAg、Hg、Cu、Co、Fe、Li、Na、K、Ca、 $N(CH_3)_4$ 、 $N(C_2H_5)_4$ 、 $N(C_3H_7)_4$ 、 $N(C_4H_9)_4$ 、 $N-Ph_4$ を示し、XはCl、Br、I、 BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 、 ClO_4 、 NO_3 、 SO_3 、 SO_4 又は CO_3 を示し、 $r=1\sim 3$ 、 $s=1\sim 3$ を表わす。)で表わされる電解質物質の中から選ばれた少なくとも1種類を配合することを特徴とする透明導電性樹脂組成物。

2. 前記透明性樹脂が、エポキシ樹脂であることを特徴とする透明導電性樹脂組成物。

3. 前記透明性樹脂が、アクリル酸及びそのエステル類の重合体であることを特徴とする透明導電性樹脂組成物。

4. 前記透明性樹脂が、ポリ塩化ビニルであることを特徴とする透明導電性樹脂組成物。

5. 前記透明性樹脂が、ウレタンゴムであるこ

とを特徴とする透明導電性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は透明性及び導電性を有する透明導電性樹脂組成物に係り、特に帯電防止性能を持つ収納用フィルムやケースの材料に好適に用いられる透明導電性樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする問題点〕

IC、LSI等の半導体部品は、静電気により損傷を受け易いため、これらの物の帯電を防止するため、その収納、保管用フィルムやケースの材料として導電性樹脂が使用されている。

従来、このような導電性樹脂として樹脂にカーボンブラックや金属粉、カーボン繊維等の導電性充填剤を混入させたものが用いられていた。しかし、これらは著しく透明性が劣り、用途が制限されるという欠点があった。

又、ケース等の帯電を防止するため、収納フィルムやケース形式後、表面上に金属あるいは金属酸化物の被膜を形成させる方法もあったが、後述

理として行われるため、ケースの形状が制限され、形成に制約を受けるなどの欠点があった。

【発明の目的】

本発明は上記欠点を解消するためになされたもので、IC、LSI等の半導体部品の収納物として用いた場合、帯電防止性能に優れ、かつ透明性を満足する透明導電性樹脂を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明の導電性樹脂は一般式 $MrXs$ で表わされる電解質物質の中から選ばれた、少くとも1種類を配合することによって得られる。式中、MはAg、Hg、Cu、Co、Fe、Li、Na、K、Ca、 $N(CH_3)_4$ 、 $N(C_2H_5)_4$ 、 $N(C_3H_7)_4$ 、 $N(C_4H_9)_4$ 、 $N-Ph_4$ 、XはCl、Br、I、 BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 、 C_2O_4 、 NO_3 、 SO_3 、 SO_4 又は CO_3 を示し、 $r=1\sim3$ 、 $s=1\sim3$ を表わす。

$MrXs$ で示される電解質物質が加えられた樹脂が電場内に置かれた場合、樹脂内で電解質物質のイオンの移動が起こり、よって樹脂の導電性が得ら

る。本発明の透明導電性樹脂の成分としては、上記の透明性樹脂や電解質物質であるが、可塑剤、軟化剤その他の添加物を添加してもよい。添加物としては可塑剤、軟化剤としてジ(2-エチルヘキシル)、ジ(2-アセチルヘキシル)アゼレート、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)やポリエステル系可塑剤等一般に用いられているものを用いてもよいが、高分子量でかつ直鎖状の分子構造を持つものが好ましい。

又、可塑剤以外の例えばニトリル系あるいは変性エチレン酢酸ビニル系などのエラストマーを安定剤として混合してもよい。この場合、鉛系安定剤は透明性を損うため好ましくないが、一般にエポキシ系とスズ系安定剤の使用が好ましい。

前記 $MrXs$ で表わされる電解質物質の配合量は、樹脂により異なり配合量が少ない場合は、導電率の上昇が得られず、又、過多になるとドーピングされたイオンによる着色や電解質の析出が起こり、透明性を損う原因となるため、個々の樹脂により適当量加えられる事が好ましい。

れる。

以下、本発明の透明導電性樹脂について詳述する。

透明性樹脂としては、ビスフェノールA形エポキシ樹脂、ノボラック形エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、脂肪族環状エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸及びそのエステル類の重合体、ポリ塩化ビニルあるいはウレタンゴム等の透明性を有する樹脂等である。

電解質物質は一般式 $MrXs$ で表わされ、MはAg、Hg、Cu、Co、Fe、Li、Na、K、Ca、 $N(CH_3)_4$ 、 $N(C_2H_5)_4$ 、 $N(C_3H_7)_4$ 、 $N(C_4H_9)_4$ 又は $N-Ph_4$ を示し、XはCl、Br、I、 BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 、 C_2O_4 、 NO_3 、 SO_3 、 SO_4 又は CO_3 を示し、 $r=1\sim3$ 、 $s=1\sim3$ を表わすものであり、例えば LiC_2O_4 、 LiI 、 AgI 、 KBr 、 KI 、 $CaSO_4$ 、 Na_2CO_3 等である。これらは単独で用いられても、又、2種類以上混合されて用いられてもよいが、イオン半径の小さいものの方がキャリアーとして効果的であり、好ましい。

個々の配合の割合としては、アクリル樹脂について言えば、アクリル樹脂100重量部に対して電解質物質0.01~200重量部を配合するのが好ましい。又、エポキシ樹脂、ウレタンゴム等は可塑剤に対して、電解質物質を0.01~80重量パーセント、樹脂100重量部に対して電解質物質0.01~200重量部になるように配合するのが好ましい。ポリ塩化ビニル樹脂では、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して電解質物質1~50重量部になるように配合するのが好ましい。又、配合に際して可塑剤を5~200重量部添加した方が配合が容易になり導電性も向上する。

透明性樹脂に前記 $MrXs$ で表わされる電解質物質を加える製法としては、単純に添加、混練してもよい。又、直接混練することが困難な場合は、電解質物が可溶な溶媒に溶解させた後、樹脂に混合し、その後溶媒を除去してもよいし、あるいはポリビニルアルコール等の水溶性高分子中に溶解させた後混練してもよい。可塑剤等の添加物を加える場合は、添加物に溶解した後樹脂に配合させて

もよい。透明導電性樹脂の成形後、成形物に電圧を印加して、ドーパントの電離を促し、導電率の上昇を促してもよい。以下、実施例について説明する。

〔実施例 1～3〕

エポキシ樹脂100重量部に、 LiC_2O_4 を1%、5%あるいは20%溶解したジ(2-エチルヘキシル)を30重量部配合し、硬化剤を加えて硬化させた後、組成物の体積抵抗率を測定した。結果を表1に示す。

表 1

実施例 組成*	1	2	3	比較例
エポキシ樹脂	100	100	100	100
ジ(2-エチルヘキシル) (LiC_2O_4 1%添加)	30	—	—	—
ジ(2-エチルヘキシル) (LiC_2O_4 5%添加)	—	30	—	—
ジ(2-エチルヘキシル) (LiC_2O_4 20%添加)	—	—	30	—
体積抵抗率 ρ ($\Omega \text{ cm}$)	1×10^9	1×10^6	1×10^7	1×10^{16}
透明性	良	良	不良 (白色)	良

*各成分の単位は重量部である。

〔実施例 4～6〕

アクリル樹脂100重量部に LiC_2O_4 粉末を1、5、20重量部混合させ、シート状(厚さ1mm)に形成した後、組成物について体積抵抗率を測定した。結果を表2に示す。

表 2

実施例 組成*	4	5	6	比較例
アクリル樹脂	100	100	100	100
LiC_2O_4	1	5	20	0
体積抵抗率 ρ ($\Omega \text{ cm}$)	1×10^7	5×10^6	1×10^7	1×10^{15}
透明性	良	良	不良 (白色)	良

*各成分の単位は重量部である。

〔実施例 7～15〕

ウレタンゴム100重量部に、 LiC_2O_4 粉末 LiI 粉末 AgI 粉末を各々10重量パーセント分散させたジ(2-アセチルヘキシル)アセレートとを各々5、10、30重量部配合した組成物について体積抵抗率を測定した。結果を表3に示す。

〔実施例 16～24〕

ポリ塩化ビニル100重量部に電解物質として LiC_2O_4 を0.5、5、10重量部、 LiI を5重量部あるいは $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ を5、20重量部、可塑剤としてジ(2-エチルヘキシル)を30、50重量部あるいはポリエステル系可塑剤を100、150重量部、安定剤としてエポキシ化大豆油を5重量部、ジブチル錫ラウレートとを5重量部あるいはトリブチル錫ラウレートを5重量部を各々組合せて加えた、160℃のロールミルで作成し、その後プレスによりシート加工した。導電性は5Vの直流電圧を印加し、漏れ電流から求めた。組成物の体積変化率を表4に示す。

以下余白

表 3

実施例 組成*	7	8	9	10	11	12	13	14	15	比較例
ウレタン	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
LiC_2O_4 (70%添加)	5	10	30	—	—	—	—	—	—	—
LiI (10%添加)	—	—	—	5	10	30	—	—	—	—
AgI (10%添加)	—	—	—	—	—	—	5	10	30	—
体積抵抗率 ρ ($\Omega \text{ cm}$)	1×10^9	5×10^8	1×10^7	1×10^7	1×10^7	1×10^6	1×10^7	1×10^6	1×10^6	1×10^{14}
透光率%	100	100	60	100	90	60	90	80	80	—

*各成分の単位は重量部である

【発明の効果】

以上述べたように本発明によれば、透明性樹脂に特定の電解質物質を添加したので、透明性樹脂が電場内に置かれた場合、樹脂内の電解質物質のイオンの移動により樹脂に導電性が付与される。しかも電解質物質が樹脂に添加された場合でも樹脂の透明性を損うことがない。

代理人 弁理士 守 谷 一 雄

表 4

実施例 組成*	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ポリ塩化ビニル共重合体 (セオン103EP)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ジ(2-エチルヘキシル) ポリエステル系可塑剤 (PN-250)	30	30	150	100	50	50	150	50	50
LiC ₂ O ₄	5	5	5	5	5	5	5	5	5
LiI	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(NH ₄) ₃ PO ₄	5	5	5	5	5	5	5	5	5
エポキシ化大豆油	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シブチル錫ラウレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5
トリベース	5	5	5	5	5	5	5	5	5
体積抵抗率 ρ (Ωcm)	5×10^4	3×10^4	1×10^4	5×10^4	1×10^3	5×10^3	5×10^3	1×10^3	1×10^3
透明性(可視光透過率)	65	60	70	60	65	5	70	65	3

*各成分の単位は質量部である。

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-71923

⑬ Int. Cl.⁴

G 11 B 5/66
5/72

識別記号

庁内整理番号

7350-5D
7350-5D

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭61-216540

⑰ 出 願 昭61(1986)9月13日

⑱ 発 明 者 近 藤 洋 文 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
⑲ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
⑳ 代 理 人 弁理士 小 池 晃 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

非磁性支持体上に強磁性金属薄膜を形成し、上記強磁性金属薄膜上にパーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩を被着したことを特徴とする磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、真空蒸着やスパッタリング等の真空薄膜形成技術等の手法により非磁性支持体上に強磁性金属薄膜を磁性層として形成した、いわゆる強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体に関するものである。

(発明の概要)

本発明は、非磁性支持体上に強磁性金属薄膜を

磁性層として形成してなる磁気記録媒体において、磁性層である強磁性金属薄膜上にパーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩を被着し、

あらゆる使用条件下においても優れた走行性、耐摩耗性、耐久性を発揮する磁気記録媒体を提供しようとするものである。

(従来の技術)

従来より磁気記録媒体としては、非磁性支持体上に $r-Fe_2O_3 \cdot Co$ を含有する $r-Fe_2O_3$ 、 $Fe_2O_3 \cdot Co$ を含有する Fe_2O_3 、 $r-Fe_2O_3$ と Fe_2O_3 とのベルトライド化合物、 Co を含有するベルトライド化合物、 CrO_2 等の酸化物強磁性粉末あるいは Fe 、 Co 、 Ni 等を主成分とする合金磁性粉末等の粉末磁性材料を塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等の有機バインダー中に分散せしめた磁性塗料を塗布・乾燥することにより作製される塗布型の磁気記録媒体が広く使用されている。

これに対して、高密度磁気記録への要求の高まりとともに、Co-Ni合金等の強磁性金属材料を、メッキや真空薄膜形成技術（真空蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法等）によってポリエステルフィルムやポリイミドフィルム等の非磁性支持体上に直接被着した、いわゆる強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体が提案され、注目を集めている。この強磁性金属薄膜型磁気記録媒体は、抗磁力や角形比等に優れ、短波長での電磁変換特性に優れるばかりでなく、磁性層の厚みを極めて薄くすることが可能であるため記録減磁や再生時の厚み損失が著しく小さいこと、磁性層中に非磁性材である有機バインダーを混入する必要がないため磁性材料の充填密度を高めることができること等、数々の利点を有している。

しかしながら、上述の強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体では、磁性層表面の平滑性が極めて良好であるために実質的な接触面積が大きくなり、凝着現象（いわゆるはりつき）が起こり易くなったり摩擦係数が大きくなる等、耐久性や走行性等に

欠点が多く、その改善が大きな課題となっている。一般に、磁気記録媒体は磁気信号の記録・再生の過程で磁気ヘッドとの高速相対運動のもとにおかれ、その際走行が円滑に、かつ安定な状態で行われなければならない。また、磁気ヘッドとの接触による摩耗や損傷はなるべく少ないほうがよい。

そこで例えば、上記磁気記録媒体の磁性層、すなわち強磁性金属薄膜表面に潤滑剤を塗布して保護膜を形成することにより、上記耐久性や走行性を改善することが試みられている。

（発明が解決しようとする問題点）

ところで、上述のように潤滑剤を塗布して保護膜を形成した場合には、この保護膜が磁性層である強磁性金属薄膜に対して良好な密着性を示し、かつ高い潤滑効果を発揮することが要求される。また、これら密着性や潤滑効果は、熱帯、亜熱帯地方等のように高温多湿の条件下でも、寒冷地のように低温の条件下でも優れたものでなければならない。

しかしながら、従来広く用いられている潤滑剤の使用温度範囲は限られており、特に、0～-5℃のような低温下では固体化または凍結するものが多く、充分にその潤滑効果を発揮させることができなかった。

そこで本発明は、如何なる使用条件下においても密着性や潤滑性が保たれ、かつ長期に亘り潤滑効果が持続する潤滑剤を提供し、走行性、耐久性に優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

（問題点を解決するための手段）

本発明者は、上述の目的を達成せんものと鋭意研究の結果、パーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩が広い温度範囲に亘って良好な潤滑効果を発揮することを見出し本発明を完成するに至ったものであって、第1図に示すように、非磁性支持体(1)上に強磁性金属薄膜(2)を形成し、上記強磁性金属薄膜(2)にパーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモ

ニウム塩を主成分とする潤滑剤層(3)を被着したことを特徴とするものである。

本発明で潤滑剤として使用されるパーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩は、一般式



（但し、式中Rは炭化水素基を表し、nは4以上の整数である。）

で表される化合物である。

上記パーフルオロアルキルスルホン酸は、テトラアルキルアンモニウム塩とすることにより、通常のアンモニウム塩より有機溶剤に対する溶解度を上げることができ、少量のアルコールを含有させるだけで溶解性が向上する。

ここで、上記一般式(1)において、パーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩のパーフルオロ基の炭素数nは4以上の整数であることが望ましく、パーフルオロ基の炭素数が4未満の場合には所定の潤滑効果を期待することができない。一方、Rは炭化水素基であれば

よく、飽和、不飽和、直鎖状または分枝状のいずれであってもよい。

上述のパーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩は、単独で潤滑剤として用いてもよいが、従来公知の潤滑剤と混合して用い、さらに使用温度帯域の拡大を図るようにしてもよい。

使用される潤滑剤としては、脂肪酸またはその金属塩、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、脂肪族アルコールまたはそのアルコキシド、脂肪族アミン、多価アルコール、ソルビタンエステル、マンニツクンエステル、硫酸化脂肪酸、脂肪族メルカプタン、変性シリコンオイル、パーフルオロアルキルエチレンオキシド、パーフルオロポリエーテル類、高級アルキルスルホン酸またはその金属塩、パーフルオロアルキルスルホン酸またはそのアンモニウム塩あるいはその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩等が例示される。

特に、一般式 $C_nF_{2n+1}COOR'$ (但し、式

化合物等のハロゲン系極圧剤、チオリン酸塩、チオカルバミン酸塩又は金属アルキルジチオカルバミン酸塩等の有機金属系極圧剤、ジアルキルチオリン酸アミン、チオフォスフェート又はチオフォスファイト等の複合型極圧剤等が知られている。

また、上述の潤滑剤、極圧剤の他必要に応じて防錆剤を併用してもよい。

使用可能な防錆剤としては、通常この種の磁気記録媒体の防錆剤として使用されるものであれば如何なるものでもよく、例えば二価フェノール、アルキルフェノールあるいはニトロソフェノール等のフェノール類、純ナフトール又はニトロ、ニトロソ、アミノ、ハロゲン置換ナフトール等のナフトール類、メチルキノン、ヒドロキシキノン、アミノキノン、ニトロキノン又はハロゲンキノン等のキノン類、ベンゾフェノン及びその誘導体であるヒドロキシベンゾフェノン、アミノベンゾフェノン等のジアリールケトン、アクリジン、4-キノリノール、キヌレン酸又はリボフラビン等の窒素原子を含む複素環化合物、トコフェロール又は

中 m は 6 ~ 10 の整数を表し、 R' は炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を表す。) で示されるパーフルオロアルキルカルボン酸エステルや一般式 $R''C(OO(CH_2)_jC_nF_{2n+1})_k$ (但し、 R'' は炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を表し、 $0 \leq j \leq 5$ 、 $k \geq 3$ である。) も低温特性が良好であることから上記不飽和脂肪酸アミドと併用するのに好適である。

さらには、より厳しい使用条件に対処し、かつ潤滑効果を持続するために、上記パーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩中に重量比で 30 : 70 ~ 70 : 30 程度の配合比で極圧剤を併用してもよい。

上記極圧剤は、境界潤滑領域において部分的に金属接触を生じたとき、これに伴う摩擦熱によって金属面と反応し、反応生成物被膜を形成することにより摩擦・摩耗防止作用を行うものであって、リン酸エステル、亜リン酸エステル又はリン酸エステルアミン塩等のリン系極圧剤、硫酸油脂、モノサルファイド又はポリサルファイド等のイオウ系極圧剤、ヨウ素化合物、臭素化合物又は塩素化

グアノシン等の酸素原子を含む複素環化合物、スルホラン、スルホレン又はピチオン等の硫黄原子を含む複素環化合物、チオフェノール、ジチゾン又はチオオキシシン等のメルカプト基を有する化合物、エンタチオ酸又はルベアン酸等のチオカルボン酸またはその塩、ジアゾスルフィド又はベンゾチアゾリン等のチアゾール系化合物等が挙げられる。上記防錆剤は、潤滑剤と混合させて用いても良いが、例えば第 2 図に示すように、非磁性支持体 (1) 上に形成した強磁性金属薄膜 (2) の表面に先ず上記防錆剤層 (4) を塗布し、しかる後潤滑剤層 (3) を塗布するということにより、2 層以上に分けて被覆すると効果が高い。

これらパーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩を含有する潤滑剤層を強磁性金属薄膜上に付着させる方法としては、上記潤滑剤を溶媒に溶解して得られた溶液を強磁性金属薄膜の表面に塗布もしくは噴霧するか、あるいは逆にこの溶液中に強磁性金属薄膜を浸漬し乾燥すればよい。

ここで、その塗布量は、 $0.5 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。この塗布量があまり少なすぎると、摩擦係数の低下、耐摩耗性・耐久性の向上という効果が顕れず、一方あまり多すぎると、摺動部材と強磁性金属薄膜との間ではりつき現象が起こり、却って走行性が悪くなる。

本発明が適用される磁気記録媒体は、非磁性支持体上に磁性層として強磁性金属薄膜を設けたものであるが、ここで非磁性支持体の素材としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースグアイセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド等のプラスチック、アルミニウム合金、チタン合金等の軽金属、アルミナガラス等のセラミックス等が挙げられる。この非磁性支持体の形態としては、フィルム、シ

ート、ディスク、カード、ドラム等のいずれでもよい。

上記非磁性支持体には、その表面に山状突起やしわ状突起、粒状突起等の突起を1種以上を形成し、表面粗さをコントロールしてもよい。

上記山状突起は、例えば高分子フィルム製膜時に粒径 $500 \sim 3000 \text{ \AA}$ 程度の無機微粒子を内添することにより形成され、高分子フィルム表面からの高さは $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、密度はおよそ $1 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4 \text{ 個/mm}^2$ とする。山状突起を形成するために使用される無機微粒子としては、炭酸カルシウム(CaCO_3)やシリカ、アルミナ等が好適である。

上記しわ状突起は、例えば特定の混合溶媒を用いた樹脂の希薄溶液を塗布乾燥することにより形成される起伏であって、その高さは $0.01 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 、突起間の最短間隔は $0.1 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ とする。このしわ状突起を形成するための樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の飽

和ポリエステル、ポリアミド、ポリスチロール、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルブチラル、ポリフェニレンオキサイド、フェノキシ樹脂等の各種樹脂の単体、混合体または共重合体であり、可溶性溶剤を有するものが適している。そして、これらの樹脂をその良溶媒に溶解せしめた樹脂濃度 $1 \sim 1000 \text{ ppm}$ の溶液に、その樹脂の貧溶媒であって前記良溶媒より高い沸点を有する溶媒を樹脂に対して $10 \sim 100$ 倍量添加した溶液を、高分子フィルムの表面に塗布・乾燥することにより、非常に微細なしわ状凹凸を有する薄膜を得ることができる。

粒状突起は、アクリル樹脂等の有機超微粒子またはシリカ、金属粉等の無機微粒子を球状あるいは半球状に付着させることにより形成される。この粒状突起の高さは、 $50 \sim 500 \text{ \AA}$ 、密度は $1 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4 \text{ 個/mm}^2$ 程度とする。

これら突起の少なくとも一種以上を形成すれば

磁性層である強磁性金属薄膜の表面性が制御されるが、2種以上を組み合わせることにより効果が増し、特に山状突起を設けたベースフィルム上にしわ状突起とつみ状突起を形成すれば、極めて耐久性、走行性が改善される。

この場合、突起の全体としての高さは、 $100 \sim 2000 \text{ \AA}$ の範囲内であることが好ましく、その密度は 1 mm^2 当たり平均で $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ 個であることが好ましい。

また、上記磁性層である強磁性金属薄膜は、真空蒸着法やイオンプレーティング法、スパッタリング法等の真空薄膜形成技術により連続膜として形成される。

上記真空蒸着法は、 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空中で強磁性金属材料を抵抗加熱、高周波加熱、電子ビーム加熱等により蒸発させ、ディスク基板上に蒸発金属(強磁性金属材料)を沈着するというものであり、一般に高い抗磁力を得るため基板に対して上記強磁性金属材料を斜めに蒸着する斜方蒸着法が採用される。あるいは、より高い抗磁力

を得るために酸素雰囲気中で上記蒸着を行うものも含まれる。

上記イオンプレーティング法も真空蒸着法の一つであり、 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ Torrの不活性ガス雰囲気中でDCグロー放電、RFグロー放電を起こして、放電中で上記強磁性金属材料を蒸発させるというものである。

上記スパッタリング法は、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Torrのアルゴンガスを主成分とする雰囲気中でグロー放電を起こし、生じたアルゴンガスイオンでターゲット表面の原子をたたき出すというものであり、グロー放電の方法により直流2極、3極スパッタ法や、高周波スパッタ法、またはマグネトロン放電を利用したマグネトロンスパッタ法等がある。このスパッタリング法による場合には、CrやW、V等の下地膜を形成しておいてもよい。

なお、上記いずれの方法においても、基板にあらかじめBi、Sb、Pb、Sn、Ga、In、Cd、Ge、Si、Ti等の下地金属層を被着形成しておき、基板面に対して垂直方向から成膜す

る。また、第3図に示すように、非磁性支持体(1)上の強磁性金属薄膜(2)及び潤滑剤層(3)が設けられる面とは反対側に、いわゆるバックコート層(5)を形成してもよい。バックコート層は、塩化ビニル-酢酸ビニル、フェノール樹脂又はポリフ

ッ化ビニル並びにポリウレタン樹脂又はブタジエン系共重合体等の結合剤樹脂と導電性を付与するためのカーボン系微粉末又は表面粗度のコントロール及び耐久性向上のために添加される無機顔料等の粉末成分とをアセトン、メチルエチルケトン又はベンゼン等の有機溶媒に混合分散させたバックコート用塗料を非磁性支持体面に塗布することにより形成される。

前述のバックコート層には潤滑剤を使用してもよい。この場合、上記バックコート層中に潤滑剤を内添する方法、あるいはバックコート層上に潤滑剤を被着する方法がある。いずれにしても、上記潤滑剤としては、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、金属石鹸、脂肪族アルコール、パラフィン、シリコン等従来より周知の潤滑剤が使用できる。

(作用)

パーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩を強磁性金属薄膜に被着するこ

とにより、磁気異方性の配向がなく面内等方性に優れた磁性層を形成することができ、例えば磁気ディスクとする場合には好適である。

このような真空薄膜形成技術により金属磁性薄膜を形成する際に、使用される強磁性金属材料としては、Fe、Co、Ni等の金属の他に、Co-Ni合金、Co-Pt合金、Co-Ni-Pt合金、Fe-Co合金、Fe-Ni合金、Fe-Co-Ni合金、Fe-Co-B合金、Co-Ni-Fe-B合金、Co-Cr合金あるいはこれらにCr、Al等の金属が含有されたもの等が挙げられる。特に、Co-Cr合金を使用した場合には、垂直磁化膜が形成される。

このような手法により形成される磁性層の膜厚は、 $0.04 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度である。

また、第3図に示すように、非磁性支持体(1)上の強磁性金属薄膜(2)及び潤滑剤層(3)が設けられる面とは反対側に、いわゆるバックコート層(5)を形成してもよい。バックコート層は、塩化ビニル-酢酸ビニル、フェノール樹脂又はポリフ

ッ化ビニル並びにポリウレタン樹脂又はブタジエン系共重合体等の結合剤樹脂と導電性を付与するためのカーボン系微粉末又は表面粗度のコントロール及び耐久性向上のために添加される無機顔料等の粉末成分とをアセトン、メチルエチルケトン又はベンゼン等の有機溶媒に混合分散させたバックコート用塗料を非磁性支持体面に塗布することにより形成される。

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例)

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

パーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩を用いて強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体を作製した。

実施例1.

$14 \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに斜め蒸着法によりCoを被着させ、膜厚 1000 \AA の強磁性金属薄膜を形成した。

次に、この強磁性金属薄膜表面に、パーフルオ

ロオクタンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩 ($C_{18}H_{37}SO_3 \cdot N^+(C_2H_5)_4$) をフレオン溶液に溶解したものを、塗布量が 5 mg/m^2 となるように塗布し、8 ミリ幅に裁断してサンプルテープを作製した。

実施例 2

14 μm 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに斜め蒸着法により Co を被着させ、膜厚 1000 Å の強磁性金属薄膜を形成した。

次に、この強磁性金属薄膜表面に、パーフルオロデカンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩 ($C_{10}F_{21}SO_3 \cdot N^+(C_2H_5)_4$) をフレオン溶液に溶解したものを、塗布量が 5 mg/m^2 となるように塗布し、8 ミリ幅に裁断してサンプルテープを作製した。

実施例 3

14 μm 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに斜め蒸着法により Co を被着させ、膜厚 1

000 Å の強磁性金属薄膜を形成した。

次に、この強磁性金属薄膜表面に、パーフルオロオクタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩 ($C_8H_{17}SO_3 \cdot N^+(CH_3)_4$) をフレオン溶液に溶解したものを、塗布量が 5 mg/m^2 となるように塗布し、8 ミリ幅に裁断してサンプルテープを作製した。

作製された各サンプルテープについて、温度 25 で、相対湿度 (RH) 50%、および -5 での各条件下での動摩擦係数及びシャトル耐久性を測定した。この動摩擦係数は、材質がステンレス (SU304) のガイドピンを用い、一定のテンションをかけ 5 mm/sec の速度で送り、試験したものである。また、シャトル耐久性は、1 回につき 2 分間のシャトル走行を行い、出力が -3 dB 低下までのシャトル回数で評価した。ステル耐久性はポーズ状態での出力の -3 dB までの減衰時間を評価した。なお、比較例として、全く潤滑剤を被着しないブランクテープについても測定した。

結果を次表に示す。

表

	条件	動摩擦係数	シャトル耐久性	ステル耐久性
実施例 1	25℃	0.23	> 150 回	> 120 分
	-5℃	0.25	> 150 回	> 60 分
実施例 2	25℃	0.19	> 150 回	> 120 分
	-5℃	0.23	> 150 回	> 60 分
実施例 3	25℃	0.21	> 150 回	> 120 分
	-5℃	0.24	> 150 回	> 60 分
比較例	25℃	0.90	3 回	2 分
	-5℃	—	—	—

上記表から明らかなように、本発明の各実施例の条件下で動摩擦係数が小さく、走行が極めて安定しており、また 100 回往復走行後もテープ表面の損傷は全く見られなかった。また、ステル耐久性も極めて良く、150 回シャトル走行を行っても出力の -3 dB 低下は見られなかった。これに対して、潤滑剤を被着しない比較例のテープでは、動摩擦係数が往復走行回数が多くなるにつれて大となり、走行も不安定でテープの摩擦が見られ、耐久性も悪いものであった。

(発明の効果)

以上の説明からも明らかなように、本発明においては、強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体の潤滑剤としてパーフルオロアルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩を用いているので、如何なる温度条件下においても動摩擦係数を小さくすることができ、走行安定性や耐摩耗性に優れた磁気記録媒体とすることができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明を適用した磁気記録媒体の一構成例を示す要部拡大断面図、第 2 図は本発明を適用した磁気記録媒体の他の構成例を示す要部拡大断面図、第 3 図は本発明を適用した磁気記録媒体のさらに他の構成例を示す要部拡大断面図である。

- 1・・・非磁性支持体
- 2・・・強磁性金属薄膜
- 3・・・潤滑剤層

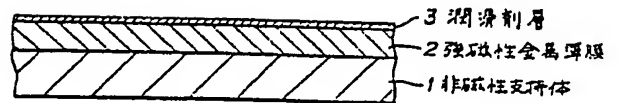
4 . . . 防錆剤層

5 . . . バックコート層

特許出願人 ソニー株式会社

代理人 弁理士 小池 晃

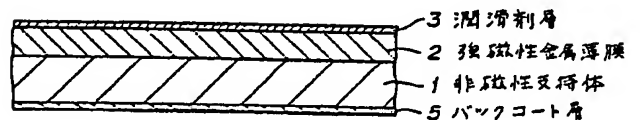
同 田村 榮一



第 1 図



第 2 図



第 3 図

手続補正書 (自発)

昭和61年11月7日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年 特許願 第216540号

2. 発明の名称

磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

名称 (218) ソニー株式会社

代表者 大賀 典雄

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号

第11森ビル11F 電03(508)8266 内

氏名 (6773) 弁理士 小池 晃 (他1名)

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(7-1)

明細書第8頁第7行目に「不飽和脂肪酸アミド」とある記載を「パーフルオロエルキルスルホン酸テトラアルキルアンモニウム塩」と補正する。

(7-2)

下記に示す箇所に「フレオン溶液に」とある記載を「フレオンとエクノールの混合溶媒に」と補正する。

①明細書第19頁第2行目

②明細書第19頁第14行目

③明細書第20頁第4行目

(以上)

